

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 1月22日

REC'D 29 FEB 2000

WIPO PCT

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第014236号

出願人
Applicant(s):

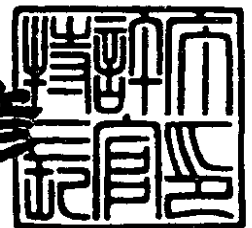
住友化学工業株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 1月28日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤隆彦



【書類名】 特許願

【整理番号】 P149981

【提出日】 平成11年 1月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 7/04

【発明の名称】 塩素の製造方法

【請求項の数】 6

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 鈴木 哲也

【発明者】

 【住所又は居所】 愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 森 康彦

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 岩永 清司

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

 【識別番号】 100094477

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3404

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9701007

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 塩素の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 塩化水素を含むガスを酸素を含むガスを用いて酸化する塩素の製造方法であって、下記の工程を有する塩素の製造方法。

反応工程：酸化ルテニウムを含む触媒の存在下、塩化水素を含むガスを酸素で酸化し、塩素、水、未反応塩化水素及び未反応酸素を主成分とするガスを得る工程

吸収工程：反応工程で得た塩素、水、未反応塩化水素及び未反応酸素を主成分とするガスを、水及び／又は塩酸水と接触させることにより、及び／又は、冷却することにより、塩化水素と水を主成分とする溶液を回収し、塩素と未反応酸素を主成分とするガスを得る工程

乾燥工程：吸収工程で得たガス中の水分を除去する工程

精製工程：乾燥工程で得たガスを圧縮及び／又は冷却して、塩素を主成分とする液体を未反応酸素を主成分とするガスと分離することにより塩素を得る工程

【請求項 2】 請求項 1 記載の各工程に加え、更に下記の循環工程を有する請求項 1 記載の塩素の製造方法。

循環工程：精製工程で得たガスの一部又は全部を反応工程へ供給する工程

【請求項 3】 請求項 1 記載の各工程、又は請求項 1 記載各工程及び請求項 2 記載の工程に加え、更に下記の除害工程を有する請求項 1 又は請求項 2 記載の塩素の製造方法。

除害工程：精製工程で得たガス、又は循環工程で反応工程へ供給されなかったガスを該ガス中に含まれる塩素を除去した後、系外に排出する工程

【請求項 4】 酸化ルテニウムを含む触媒が 0. 1 ～ 2 0 重量%の酸化ルテニウムを含む触媒である請求項 1 記載の塩素の製造方法。

【請求項 5】 塩化水素を含むガス中に含まれる塩化水素 1 モルに対して、0. 2 5 モル以上の酸素を用いて、固定床気相流通方式で、反応温度 2 0 0 ～ 5 0 0 ℃で塩化水素の酸化を行う請求項 1 記載の塩素の製造方法。

【請求項 6】 単一又は直列に連結された複数の固定床反応管で、最終反応

管内の触媒層出口のガス温度を200～350℃として塩化水素の酸化を行う請求項1記載の塩素の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塩素の製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、塩化水素を含むガスを酸素を含むガスを用いて酸化する塩素の製造方法であって、触媒成分の揮発や飛散による配管等の閉塞トラブルを伴わず、かつ揮発や飛散した触媒成分の処理工程を必要とせず、また活性の高い触媒を使用することによって、平衡的に有利な温度で塩素を製造できるために、未反応塩化水素と水を回収する工程、塩素と未反応酸素を分離する工程及び未反応酸素を反応工程へ供給する工程を簡略化し、よって設備コスト及び運転コストの観点から特に優れた塩素の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

塩素は塩化ビニル、ホスゲンなどの原料として有用であり、塩化水素の酸化によって得られることもよく知られている。特開昭62-275001号公報には、酸化クロム触媒を用いて塩化水素を酸化する方法が開示されている。しかしながら、この方法は、酸化反応で得られる生成ガスの中に揮散、飛散クロムを含むために、生成ガスを水洗して該クロムを水溶液として回収する必要があるという問題を有している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

かかる状況において、本発明が解決しようとする課題は、塩化水素を酸素で酸化する塩素の製造方法であって、触媒成分の揮発や飛散による配管等の閉塞トラブルを伴わず、かつ揮発や飛散した触媒成分の処理工程を必要とせず、また活性の高い触媒を使用することによって、平衡的に有利な温度で塩素を製造できるために、未反応塩化水素と水を回収する工程、塩素と未反応酸素を分離する工程及び未反応酸素を反応工程へ供給する工程を簡略化し、よって設備コスト及び運転

コストの観点から特に優れた塩素の製造方法を提供する点に存するものである。

【0 0 0 4】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、塩化水素を含むガスを酸素を含むガスを用いて酸化する塩素の製造方法であって、下記の工程を有する塩素の製造方法に係るものである。

反応工程：酸化ルテニウムを含む触媒の存在下、塩化水素を含むガスを酸素で酸化し、塩素、水、未反応塩化水素及び未反応酸素を主成分とするガスを得る工程

吸収工程：反応工程で得た塩素、水、未反応塩化水素及び未反応酸素を主成分とするガスを、水及び／又は塩酸水と接触させることにより、及び／又は、冷却することにより、塩化水素と水を主成分とする溶液を回収し、塩素と未反応酸素を主成分とするガスを得る工程

乾燥工程：吸収工程で得たガス中の水分を除去する工程

精製工程：乾燥工程で得たガスを圧縮及び／又は冷却して、塩素を主成分とする液体を未反応酸素を主成分とするガスと分離することにより塩素を得る工程

【0 0 0 5】

【発明の実施の形態】

本発明において用いられる塩化水素を含むガスとしては、塩素化合物の熱分解反応や燃焼反応、有機化合物のホスゲン化反応又は塩素化反応、焼却炉の燃焼等において発生した塩化水素を含むいかなるものを使用することができる。該ガス中の塩化水素の濃度は10体積%以上、好ましくは50体積%以上、更に好ましくは80体積%以上のものが用いられる。塩化水素の濃度が10体積%よりも小さい場合には、精製工程で得られるガス中の酸素の濃度が低くなり、循環工程で反応工程へ供給する該ガスの量を少なくしなければならないことがある。塩化水素を含むガス中の塩化水素以外の成分としては、オルトジクロロベンゼン、モノクロロベンゼン等の塩素化芳香族炭化水素、及びトルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素、及び塩化ビニル、1, 2-ジクロロエタン、塩化メチル、塩化エチル等の塩素化炭化水素、及びメタン、アセチレン、エチレン、プロピレン等の炭化

水素、及び窒素、アルゴン、二酸化炭素、一酸化炭素、ホスゲン、水素、硫化カルボニル、硫化水素等の無機ガスがあげられる。塩化水素と酸素の反応において、塩素化芳香族炭化水素及び塩素化炭化水素は、二酸化炭素と水と塩素に酸化され、芳香族炭化水素、炭化水素及び一酸化炭素は、二酸化炭素と水に酸化され、ホスゲンは、二酸化炭素と塩素に酸化される。

【0006】

酸素を含むガスとしては、酸素又は空気が使用されるが、好ましくは酸素の濃度が80体積%以上、更に好ましくは90体積%以上のものが用いられる。酸素の濃度が80体積%よりも小さい場合には、精製工程で得られるガス中の酸素濃度が低くなり、循環工程で反応工程へ供給する該ガスの量を少なくしなければならないことがある。酸素濃度が80体積%以上の酸素を含むガスは、空気の圧力スイング法や深冷分離などの通常の工業的な方法によって得ることができる。

【0007】

塩化水素1モルに対する酸素の理論モル量は0.25モルであるが、理論量以上供給することが好ましく、塩化水素1モルに対し酸素0.25～2モルが更に好ましい。酸素の量が過小であると、塩化水素の転化率が低くなる場合があり、一方酸素の量が過多であると生成した塩素と未反応酸素の分離が困難になる場合がある。

【0008】

本発明における反応工程とは、酸化ルテニウムを含む触媒の存在下、塩化水素を含むガスを酸素で酸化し、塩素、水、未反応塩化水素及び未反応酸素を主成分とするガスを得る工程である。塩化水素を酸素で酸化するに際しては、酸化ルテニウムを含む触媒を用いる必要がある。このことにより、触媒成分の揮発や飛散による配管等の閉塞トラブルを伴わず、かつ揮発や飛散した触媒成分の処理工程を必要とせず、また平衡的に有利な温度で塩素を製造できるために、未反応塩化水素と水を回収する工程、塩素と未反応酸素を分離する工程及び未反応酸素を反応反応に供給する工程を簡略化し、よって設備コスト及び運転コストを低く抑制し得る。触媒中の酸化ルテニウムの含有量は、0.1～20重量%が好ましい。酸化ルテニウムの量が過小であると触媒活性が低く塩化水素の転化率が低くなる

場合があり、一方、酸化ルテニウムの量が過多であると触媒価格が高くなる場合がある。酸化ルテニウムを含む触媒としては、公知の触媒を用いることができる。たとえば、特開平 10-338502 号公報には、酸化ルテニウムの含有量が 0.1～20 重量%であり、酸化ルテニウムの中心径が 1.0～10.0 ナノメートルである担持酸化ルテニウム触媒又は酸化ルテニウム複合酸化物型触媒が記載されている。

【0009】

反応方式としては、固定床気相流通方式又は流動層気相流通方式等があげられるが、固定床気相流通方式が好ましい。流動層気相流通方式は、触媒がガスに同伴されて飛散する場合がある。

【0010】

触媒の使用量（体積）は、0.1 MPa 下の塩化水素の供給速度との比 GHS/V で表すと、通常 $10 \sim 20000 \text{ h}^{-1}$ で行われる。反応圧力は、通常 0.1～5 MPa で行われる。反応温度は、好ましくは $200 \sim 500^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $200 \sim 380^\circ\text{C}$ である。反応温度が低すぎる場合は、塩化水素の転化率が低くなる場合があり、一方反応温度が高すぎる場合は、触媒成分が揮発する場合がある。

【0011】

本反応においては、単一又は直列に連結された複数の固定床反応管で、最終反応管内の触媒層出口のガス温度を $200 \sim 350^\circ\text{C}$ とする方法が好ましく、 $200 \sim 320^\circ\text{C}$ とする方法が更に好ましい。最終反応管内の触媒層出口のガス温度が 350°C よりも高い場合は、塩化水素を酸素で酸化して塩素と水に変換する反応が平衡反応であるために、塩化水素の転化率が化学平衡組成に支配されて低くなる場合がある。

【0012】

反応器としては、反応管の外側にジャケット部を有したものがあげられる。反応管内の温度は、ジャケット部の熱媒体によって制御される。反応で生成した反応熱は、熱媒体を通じて、スチームを発生させて回収することができる。熱媒体としては、溶融塩、有機熱媒体及び溶融金属等をあげることができるが、熱安定

性や取り扱いの容易さ等の点から溶融塩が好ましい。溶融塩の組成としては、硝酸カリウム 5 0 重量%と亜硝酸ナトリウム 5 0 重量%の混合物、硝酸カリウム 5 3 重量%と亜硝酸ナトリウム 4 0 重量%と硝酸ナトリウム 7 重量%の混合物などをあげることができる。反応管に使用される材質としては、金属、ガラス、セラミック等があげられる。金属材料としては、Ni、SUS 3 1 6 L、SUS 3 1 0、SUS 3 0 4、ハステロイ B、ハステロイ C 及びインコネル等があげられるが、中でも Ni が好ましい。

【0 0 1 3】

本発明における吸収工程とは、反応工程で得た塩素、水、未反応塩化水素及び未反応酸素を主成分とするガスを、水及び／又は塩酸水と接触させることにより、及び／又は、冷却することにより、塩化水素と水を主成分とする溶液を回収し、塩素と未反応酸素を主成分とするガスを得る工程である。接触温度は 0 ～ 1 0 0℃、圧力は 0. 0 5 ～ 1 MP a で行われる。接触させる塩酸水の濃度は、2 5 重量%以下が好ましい。得られた溶液は、そのまま、あるいは溶液中に含まれる塩素を加熱により蒸発除去した後、電解槽の pH 調整、ボイラーフィード水の中和、アニリンとホルマリンの縮合転位反応及び塩酸水電解の原料等に用いることができる。

【0 0 1 4】

本発明における乾燥工程とは、吸収工程で得たガス中の水分を除去する工程である。ガス中の水分を除去する化合物としては、硫酸、塩化カルシウム、過塩素酸マグネシウムなどがあげられるが、中でも硫酸が好ましい。ガス中の水分を除去する方法としては、吸収工程で得た塩素と未反応酸素を主成分とするガスを硫酸と接触させる方法があげられる。工程に加える硫酸の濃度は、9 0 重量%以上が好ましい。硫酸濃度が 9 0 重量%よりも小さいと、ガス中の水分が十分に除去されないことがある。接触温度は 0 ～ 8 0℃、圧力は 0. 0 5 ～ 1 MP a で行われる。

【0 0 1 5】

本発明における精製工程とは、乾燥工程で得たガスを圧縮及び／又は冷却して、塩素を主成分とする液体を未反応酸素を主成分とするガスと分離することによ

り塩素を得る工程である。乾燥工程で得たガスを圧縮及び／又は冷却することによって、塩素を主成分とする液体が未反応酸素を主成分とするガスと分離される。塩素の液化は、圧力と温度で規定される塩素が液体状態で存在しうる範囲で実施される。その範囲で低温にすればするほど、圧縮圧力が低くなるために圧縮動力は小さくできるが、工業的には設備等の問題から、圧縮圧力と冷却温度はこの範囲内の最適な経済条件を考慮して決められる。通常の運転においては、塩素液化の圧縮圧力は 0.5 ～ 5 MPa、冷却温度は -70 ～ 40℃で行われる。得られた塩素を主成分とする液体は、そのまま、あるいは一部又は全部を気化させた後、塩化ビニル、ホスゲンなどの原料として用いることができる。一部又は全部を気化させた後に用いる場合は、乾燥工程で得られるガスとの熱交換を行うことにより、気化に必要な熱の一部を得ると同時に、乾燥工程で得られるガス中の塩素の液化に必要な外部冷媒による冷却負荷を削減することが可能である。

【0016】

本発明における循環工程とは、精製工程で得たガスの一部又は全部を反応工程へ供給する工程である。本発明においては、反応工程、吸収工程、乾燥工程及び精製工程に加え、循環工程を有することが好ましい。反応工程へ供給するガス中に硫酸ミストが含有される場合は、硫酸ミストを除去することが好ましい。硫酸ミストを除去する方法としては、公知の方法（特開平 6 - 1 7 1 9 0 7 号公報）があげられる。

【0017】

本発明における除害工程とは、循環工程で反応工程へ供給されなかったガスを該ガス中に含まれる塩素を除去した後、系外に排出する工程である。本発明においては、反応工程、吸収工程、乾燥工程及び精製工程、又は反応工程、吸収工程、乾燥工程、精製工程及び循環工程に加え、除害工程を有することが好ましい。塩素を除去する方法としては、ガスをアルカリ金属水酸化物の水溶液又はチオ硫酸ナトリウムの水溶液又は亜硫酸ナトリウムと炭酸ナトリウムを溶解させた水溶液と接触させて除害する方法、ガス中の塩素を分離回収する公知の方法（特開平 4 - 3 6 2 0 0 4 号公報、特開平 4 - 3 6 2 0 0 5 号公報、特開平 1 0 - 2 5 1 0 2 号公報）があげられる。

【0018】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明する。

実施例 1

反応工程：塩化水素を含むガス 6 N l / min （塩化水素：99体積%以上）、酸素を含むガス 1.13 N l / min （酸素：99体積%以上）及び循環工程から得られたガスをNi製反応管に流通させた。すべてのガスは反応管の上部から下部へダウンプローで流通させた。反応器には、電気炉を備えた内径26mmの反応管（外径6mmの温度測定用鞘管）1本と、熔融塩浴（硝酸カリウム／亜硝酸ナトリウム＝1／1重量比）を備えた内径18mmの反応管（外径6mmの温度測定用鞘管）2本からなる合計3本の反応管が直列に連結された固定床反応器を用いた。内径26mmの反応管には $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担持6.6重量%酸化ルテニウム触媒69g、内径18mmの反応管にはアナターゼ結晶形 TiO_2 担持6.6重量%酸化ルテニウム触媒を1本目に300gと2本目に294.7g充填した。反応器の入口圧力は0.221MPaとした。電気炉の温度を334.2℃、塩浴の温度を34.5℃及び33.2℃とし、触媒層内の反応温度32.2～36.2℃で酸化反応を行った。最終反応管内の触媒層出口のガス温度は33.8℃であった。

吸収工程：反応工程で得られたガスを冷却し、続いて吸収塔内にフィードした。吸収塔には、純水用タンクと純水フィード用ポンプ、20重量%塩酸水フィード用ポンプ及び塔内塩酸水の循環用ポンプを設置した。純水は、純水フィード用ポンプを用いて0.15kg/h（29℃）で純水用タンクへフィードし、吸収塔へのフィード前に、純水タンク内で吸収塔の塔頂部から得られたガスと接触させた後、タンク内から吸収塔の塔底部へオーバーフローでフィードした。20重量%塩酸水0.355kg/h（29℃）は、20重量%塩酸水フィード用ポンプを用いて吸収塔の上部からフィードし、ガスと向流式に接触させた。塩化水素と水を主成分とする塔内の塩酸水の溶液（塩化水素24.7重量%、塩素：0.39重量%）は、循環ポンプで吸収塔の上部に循環させ、ガスと向流式に接触させた。また、該溶液は、循環ポンプ出口から0.736kg/hの流量で抜き出

した。塔頂部から得られたガスの圧力は0.1MPa、温度は28℃であった。

乾燥工程：吸収工程で得られたガスを硫酸乾燥塔に流通させた。硫酸乾燥塔には、硫酸フィード用ポンプを設置した。硫酸乾燥塔には、硫酸フィード用ポンプを用いて98重量%硫酸 0.145kg/hをフィードし、塔内の硫酸はオーバーフローで0.172kg/hで抜き出された。

精製工程：乾燥工程で得られたガス（水：0.5mg/l以下）を圧縮機にフィードし、1.01MPaに昇圧し、続いて-20℃に冷却して、塩素を主成分とする液体と未反応酸素を主成分とするガスに分離した。得られた塩素の組成は、塩素：98.6体積%、酸素：1.1体積%、窒素：0.17体積%、アルゴン：0.07体積%、二酸化炭素：0.09体積%であった。

循環工程：精製工程で得たガス2.15Nl/min（酸素：86.0体積%、塩素：8.9体積%、窒素：2.3体積%、アルゴン：2.7体積%、二酸化炭素：0.1体積%）を反応工程へ供給した。

【0019】

【発明の効果】

以上説明したとおり、本発明により、塩化水素を含むガスを原料として、該原料中の塩化水素を酸素を含むガスを用いて酸化する塩素の製造方法であって、触媒成分の揮発や飛散による配管等の閉塞トラブルを伴わず、かつ処理工程を必要とせず、また活性の高い触媒を使用することによって、平衡的に有利な温度で塩素を製造できるために、未反応塩化水素と水を回収する工程、塩素と未反応酸素を分離する工程及び未反応酸素を酸化反応に供給する工程を簡略化し、よって設備コスト及び運転コストの観点から特に優れた塩素の製造方法を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 塩化水素を含むガスを原料として、該原料中の塩化水素を酸素を含むガスを用いて酸化する塩素の製造方法であって、触媒成分の揮発や飛散による配管等の閉塞トラブルを伴わず、かつ処理工程を必要とせず、また活性の高い触媒を使用することによって、平衡的に有利な温度で塩素を製造できるために、未反応塩化水素と水を回収する工程、塩素と未反応酸素を分離する工程及び未反応酸素を酸化反応に供給する工程を簡略化し、よって設備コスト及び運転コストの観点から特に優れた塩素の製造方法を提供する。

【解決手段】 塩化水素を含むガスを酸素を含むガスを用いて酸化する塩素の製造方法であって、下記の工程を有する塩素の製造方法。

反応工程：酸化ルテニウムを含む触媒の存在下、塩化水素を含むガスを酸素で酸化し、塩素、水、未反応塩化水素及び未反応酸素を主成分とするガスを得る工程

吸収工程：反応工程で得た塩素、水、未反応塩化水素及び未反応酸素を主成分とするガスを、水及び／又は塩酸水と接触させることにより、及び／又は、冷却することにより、塩化水素と水を主成分とする溶液を回収し、塩素と未反応酸素を主成分とするガスを得る工程

乾燥工程：吸収工程で得たガス中の水分を除去する工程

精製工程：乾燥工程で得たガスを圧縮及び／又は冷却して、塩素を主成分とする液体を未反応酸素を主成分とするガスと分離することにより塩素を得る工程

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名	住友化学工業株式会社